

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-274030

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 31/00  
25/24

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 31/00  
25/24

技術表示箇所

Y

審査請求 有 請求項の数 1 書面 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平8-118165

(22) 出願日

平成8年(1996)4月4日

(71) 出願人 592023210

小野 菊繁

神奈川県相模原市東瀬野辺2丁目23-5

(72) 発明者

小野 菊繁

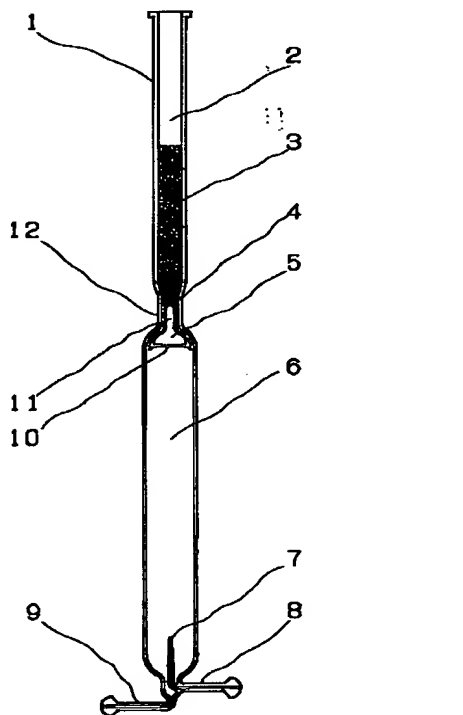
神奈川県相模原市東瀬野辺2丁目23-5

(54) 【発明の名称】 燃焼管による分析試料の前処理法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 熱分解で試料液を作る前処理を自動化して分析能率の向上を図る。

【解決手段】 縦型石英燃焼管1の上を燃焼部2、下を燃焼ガスの捕集部6に分ける。試料の燃焼で供給される酸素は噴射ノズル7から高温の燃焼部内壁に沿って高速回転する螺旋気流を作る。試料カプセルはこの酸素と共に落下し高熱を発して瞬時に燃焼し燃焼ガスは排出系を閉鎖した捕集部6に圧入される。冷却後、上部から噴霧した吸収液は捕集部下部に溜まり燃焼管内の圧力で排出導管9から噴射管に入る。この管の加圧で吸収液は捕集部下部の噴射ノズル7から上部の反射面10に噴射して飛散し循環噴射を繰り返す。この飛散による気液混合、噴射、衝撃による振盪効果は吸収液による燃焼ガスの吸収、添加剤による還元、酸化を促進し、この吸収液を測定系に送る。2、3回同工程を行い全吸収液は一定量にして測定を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】縦型石英燃焼管の上部を試料の燃焼部、下部を燃焼ガスの捕集部にして、その下端には2本の導管をつけ、その一つは捕集部内の下部に設けた上向きの吸収液噴射ノズルに内部でつながり、他方は3方弁を経て、排出系につながる経路と、吸収液噴射ノズルの導管につながり捕集部を経る循環経路に分け、燃焼管上端は燃焼管と同軸の試料落下穴と、この穴の内壁円周にそって酸素を噴射する酸素噴射ノズルを設けた連結器に接続し、捕集部下部の導管を循環経路状態で、加熱した燃焼部に酸素を螺旋気流にして噴射しながら試料を落下、燃焼し、燃焼部冷却後、連結器に装着した吸収液噴霧器から吸収液を噴霧し、捕集部底に溜まった吸収液は循環経路内に設けた外圧で凹む管からなる噴射管内に燃焼管内の圧力で充填され、噴射管が加圧で凹むと逆流防止弁を経て吸収液噴射ノズルから吸収液を噴射させ、燃焼部と捕集部の接続管内に点熔接した密封管の下端に熔接し捕集部内上端を覆う半球体底の反射面で吸収液を下に跳ね返し捕集部内に飛散させ、この循環経路内の噴射管による吸収液の循環、噴射の連続反復後、吸収液を排出経路から測定系に送ることを特徴とする燃焼管による分析試料の前処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】化学分析において検体から試料液を作り、これを測定する場合、一般に分析試料を酸素中で熱分解後、分解成分を吸収液に吸収させ、さらに吸収成分の還元、あるいは酸化を行う試料前処理工程がある。この試料液をイオンクロマト法や滴定法、あるいは比色法等で測定してハロゲン、硫黄、リンその他の分析が行われる。この前処理工程で一般には酸素フラスコ燃焼法が行われているが、本発明はこのような熱分解による前処理法の自動化を可能にし、化学分析の能率向上に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱分解による前処理法として一般に行われている酸素フラスコ燃焼法は、予め、吸収液を入れて酸素を充填したフラスコを準備し、濾紙に包んだ試料をフラスコの栓下に固定した白金網に挟み、濾紙の一部を細長くした導火線に点火後、フラスコ内に挿入、密栓して試料を燃焼する。燃焼後、フラスコを振盪、静置によって、その燃焼生成物を吸収液に吸収させる。この吸収液についてイオンクロマト法等の測定手段で含有成分を測定する。有機化合物の元素分析においてはハロゲン、硫黄、リン分析にこの酸素フラスコ燃焼法が迅速簡単な前処理法として広く用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】熱分解による前処理法では試料の燃焼と生成ガスの吸収、還元、酸化が要求されるが酸素フラスコ燃焼法では、この要求が簡単な器具

で容易に行なわれる。これは100%の酸素、試料を包む濾紙の燃焼熱、白金の触媒効果とフラスコの密閉系によるものである。しかし、多数の試料に対して、試料数以上の高価な酸素フラスコが必要な上、白金は炭化によって触媒能力が低下して更新のコストがかかる。これらの問題解決に低ランニングコストの前処理法の開発と、その自動化が分析能率の低いハロゲン、硫黄分析に要求されてきた。前処理の自動化で、この酸素フラスコ燃焼法を自動化するには構造的な複雑さの問題が多く、燃焼管方式の自動化が容易と考えられる。燃焼管法は一般に白金触媒を充填した燃焼管が使われ、試料を熱分解してハロゲン、硫黄を銀に吸収させる重量法に用いられているものであるが、燃焼ガスを吸収液に通じて吸収させる方法も古くから行われてきた。しかし、燃焼管法を酸素フラスコ燃焼法と比べると燃焼温度が比較的低いために熱分解に時間を要する。また、完全な吸収、還元、酸化のためには燃焼管が解放系故の困難が考えられ、これらの点が燃焼管法によるハロゲン、硫黄の完全な分析を困難にして自動化の障害になっていた。本発明は瞬間高温化の燃焼条件と燃焼生成ガスの吸収、還元、酸化工程の密閉系化が課題となった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】燃焼管を用い燃焼温度を高くし、燃焼後、燃焼管を密閉系にして燃焼生成ガスの吸収液への完全捕集と添加剤による還元や酸化を促進する吸収液の振盪を行うために次のようなことを行つた。

1. 試料は可燃材のカプセルに入れ、縦型の石英燃焼管内に落下させて燃焼する。
2. 燃焼管は上部を試料の燃焼部、下部を燃焼ガスの捕集部にする。燃焼管の下半分の小径の短く切断した石英管を充填し、捕集部内下部に吸収液の噴射ノズルを設け、捕集部外下端に吸収液の排出導管と吸収液噴射ノズルにつながる吸収液の導入管をつける。
3. 燃焼管上部には燃焼管に連なる円筒穴と、この穴の開閉を行う2枚のシャッターをもつた連結器をつけ、2枚のシャッター間の円筒穴には内壁円周の切線方向に酸素を噴射する噴射ノズルを設ける。
4. 連結器の円筒穴に吸収液噴霧器を着脱可能にする。
5. 燃焼部と捕集部の接続部にはその内径よりわずかに小さい外径をもつ密封管を点熔接し密封管の下端には捕集部上端の半球内面よりわずかに小さい半球体をつけ、その底面を下から噴射される吸収液の反射面にする。
6. 排出導管につながる3方弁から噴射ノズルに繋がる導入管への経路を作り、この経路内は逆流防止弁で噴射ノズル方向だけに吸収液が流れるようにして、薄肉のテフロン管を加圧で吸収液を噴射する噴射管として入れる。

## 【0005】

【作用】この燃焼管による試料の燃焼法は電気炉で燃焼部を高温に保ち、管内に酸素を充填してから捕集部下部

の吸収液排出導管を吸収液噴射ノズルの導入管に繋がる循環経路にして排出系を閉鎖し、連結器の2枚のシャッター間にある試料カプセルを下部シャッターを開いて落とす。同時に大量の酸素を短時間、噴射ノズルから噴射する。この結果、酸素は高温の燃焼部内壁に沿って高速度で螺旋回転する気流を作り、試料カプセルを燃焼して燃焼生成ガスは捕集部に圧入される。この酸素の螺旋回転気流は燃焼ガスと大量酸素との接触効果を上げ、この時、管断面内一杯に高温の白輝光を放つ燃焼状況が観察され、燃焼は瞬時に終わる。燃焼後、電気炉を外し燃焼管を冷却する。この時、燃焼部の冷却に伴う減圧で捕集部内のガスが燃焼部に逆流するのを防ぐために、連結器の噴射ノズルから圧力補正の酸素を供給する。燃焼管が冷却すると連結器に装着している吸収液噴霧器から加圧した吸収液を噴霧する。この吸収液は燃焼部を洗って捕集部底に溜まり循環経路の噴射管に入った吸収液は、管側面からの加圧で噴射ノズルから上向きに噴射し、上部の反射面に衝突して捕集部内に飛散する。噴射管の加圧を除くと燃焼管内の圧力で再び吸収液が流入し反復加圧で噴射が継続される。この噴射衝撃による気液混合と振盪効果で吸収、還元、酸化作用が促進される。吸収工程が終わると吸収液排出導管は液量を一定にする定量器に繋がり、送られる吸収液は後から燃焼管、経路を洗浄する追加の吸収液と共に一定量にされて測定系に送られる。

#### 【0006】

【実施例】本発明構成の一実施例を図面によって説明する。図1は本発明の燃焼管(1)の断面図で上部が燃焼部(2)、下部が燃焼生成ガスの捕集部(6)で括れ部が両部の接続部(12)である。燃焼部の底に少量の石英ウール(4)をつめ、部内の下約半分の小径で短い石英管(3)を充填する。捕集部下部には噴射ノズル(7)に繋がる吸収液の供給導入管(8)と排出導管(9)がある。接続部内の密閉管(11)は複数の点熔接で接続部内壁に固定され、その下部には下面が反射面(10)の半球体(5)をつける。図2は燃焼管の気密を保つ2枚のシャッター(18, 22)と酸素導入管(23)をもった連結器(13)の断面図であるが、シャッターの両面をはさむOリングは省略してある。シャッターの穴(17, 20)は試料カプセルの落下穴(14)と同径で各シャッターは水平方向の移動で落下穴の開閉を行う。また、上部シャッターには燃焼状況を観察できる観察窓(15)がある。燃焼管(1)は落下穴の下部に取りつけられる。図3は連結器の上面図で落下穴の内壁円周の切線方向に酸素導入管(23)をもうけ、その先端の酸素噴射ノズル(19)から酸素が内壁円周にそって噴射される位置関係を示している。図4は連結器の落下穴に吸収液の噴霧器(24)を装着した断面図で、噴射ノズル(25)から吸収液を管内に噴霧する。分析の全工程は次の通りである。

1. 燃焼部に電気炉を装着する。
  2. 燃焼管の酸素充填後、排出系を閉鎖して循環経路にする。
  3. サンプラーからの試料カプセルを連結器に収容する。
  4. 混入空気のパーキングを行い、上部シャッターを閉じる。
  5. 下部シャッターを開き、酸素を噴射し試料カプセルを落下、燃焼する。燃焼後、上部シャッターの上まで吸収液噴霧器を装着する
  6. 電気炉を離脱して燃焼管を冷却する。
  7. 燃焼管冷却後、吸収液を噴霧する。
  8. 捕集部下部吸収液を循環噴射する。
  9. 循環経路内の吸収液を捕集部に排除して吸収液を定量器に移送する。
  10. 吸収液で燃焼管と経路を洗浄し、定量器へ移送して定量後、測定系に送り燃焼管内に酸素を通す。
- 図5～12は各工程の説明図で、図5に配管経路の説明があるが、省略の経路(27)には吸収液噴霧器、(33)は酸素導入系、(35)は吸収液を吸引して供給するシリンジに繋がる吸収液供給系、(38)は洗浄液廃棄系、(40)は吸収液を一定量にする定量器に繋がる。図5に示す(28, 32, 34, 36, 37, 39)は3方弁、(30)は吸収液噴射管である。噴射管で加圧される吸収液を噴射ノズルに送るための逆流防止弁が(29, 31)である。図5は試料カプセル収容工程で、予め、紙、パラフィルム等の可燃材に包まれた試料カプセルがオートサンプラーに充填され、また、3方弁(37, 39)で洗浄液廃棄系(38)に燃焼管をつなぎ酸素を充填して、3方弁(39)は定量系(40)につなぐ。装着した電気炉(26)で燃焼部が1000℃になると捕集部下部に繋がる排出経路を3方弁(37, 36, 32, 28)で循環経路にして捕集部を密閉する。下部シャッター(22)で落下穴を閉じて、上部シャッター(18)で落下穴を開き、オートサンプラーから落下した試料カプセル(21)を下部シャッター上に乗せる。図6は混入空気のパーキング工程で上部シャッター(18)を完全に閉めないで、暫時、酸素噴射ノズル(19)から低速酸素を放出し、パーキングが終わると上部シャッターを閉じる。図7は燃焼工程で下部シャッター(22)を開いて試料カプセル(21)を落とす。同時に酸素導入管(23)から約4 kg/cm<sup>2</sup>の酸素を導入し、噴射ノズル(19)から4秒間噴射する。この酸素は高温の燃焼管内に螺旋気流となって試料カプセルを気流内に巻き込み、燃焼して燃焼生成ガスを捕集部に圧入する。燃焼時間は1～2秒で燃焼管の圧力は約2.5 kg/cm<sup>2</sup>に上昇する。次に電気炉(26)を外し燃焼部を冷却する。この時、吸収液噴霧器(24)を上部シャッターの上まで装着する。燃焼部の冷却による圧力低下で捕集部のガスが逆流するのを防ぐ

5

ために燃焼時と同圧の酸素を燃焼部が100°になるまで酸素噴射ノズルから補給する。燃焼部が100°以下になると上部シャッター(18)を開き、吸収液噴霧器(24)を燃焼管口まで下げる。この状態で図8に示すように吸収液導入管(35)を3方弁(34, 36, 32, 28)を経て吸収液噴霧器(24)に繋ぎ、シリンジで圧送される吸収液を噴霧ノズル(25)から燃焼部に噴霧する。この吸収液は燃焼部に充填した石英管の洗浄も行い、捕集部の底に溜まる。この操作は10ml毎5回繰り返して50ml溜ると3方弁(28, 36)を戻して、図9のように噴射管(30)を反復加圧して噴射ノズル(7)から吸収液を捕集部上部の反射面(10)に噴射し飛散させる。この時、噴射管の凹部は加圧停止と同時に燃焼管内の圧力による吸収液の充填で復元する。この噴射循環は約5分行う。次に図10に示すように3方弁(32)を回し酸素導入管(33)から酸素を3方弁(32, 36, 37)に通じて、この経路の吸収液を捕集部に送り、次に3方弁(37)を回して吸収液を定量器系(40)に送る。噴射管系内の吸収液は図11のように3方弁(34, 36, 32)を回し、酸素導入管(33)から酸素を通じることで捕集部に送られる。この後、3方弁(28)を吸収液噴霧器(24)側に回し、酸素を通じて石英充填材(3)中の吸収液の排出を行う。このように吸収液はその都度なるべく供給全量を3方弁(37, 39)から定量器系(40)に送る。捕集部の吸収液が無くなると、再度、図8の操作で10ml毎、5回繰り返して50mlの吸収液を噴霧器から噴霧し、図10で酸素を供給して管内圧力を2kg/cm<sup>2</sup>にしてから図9で循環噴射を約3分間行う。この後、図10, 11の工程で吸収液を定量器系に送る。最後に吸収液10mlを図8で3方弁(28)を捕集部側にして注入し、図10, 11の工程を繰り返して吸収液を定量器系に送る。この吸収液による循環経路の洗浄操作は2回行う。定量器は全量を120mlにしてその一部をオートインジェクターに送り、イオンクロマトで測定される。図12は装置全体の清掃図で、3方弁(34, 36)を回して酸素導入管(33)と、連結器の酸素導入管(23)から酸素を瞬時、強く流して連結器、燃焼部内の水滴除去を行う。この後、電気炉(26)を燃焼部に装着し、酸素を流しながら燃焼部の加熱乾燥を行い、分析開始前に噴霧器(24)を外して全工程を終わる。

【0007】

【発明の効果】本発明構成による分析試料前処理法の利点を次のように上げられる。

イ) 酸素フラスコの燃焼は白金網に試料カプセルを包み、酸素を自然対流によつて供給するが、本法では1000°の石英管内で高速回転する酸素の螺旋気流中に試料カプセルを落下して、試料とカプセルの酸素との接触は強制状態による酸素供給で行われる。とくにカプセル

6

にパラフィルムのような沸点の低いものは気体状態で酸素と混合燃焼するため容易に燃焼による高温が得られ、その温度は約2000°以上と推定される。この燃焼温度が高いことは、その中に解離された水素、酸素を含み、これが試料の熱分解で還元、酸化作用を促進する。  
ロ) 試料をカプセルで気密にして燃焼する方法は、並べたカプセルを落とすだけの簡単なオートサンプリング機構で、この装置の自動化を容易にし、これにより分析者の作業は秤量操作だけとなり、以後の前処理、測定工程を無人化できる。

ハ) 酸素フラスコの試料を保持する白金網や、燃焼管方式の高価な白金触媒は炭化によつて触媒能力を低下したり、消耗によつて更新を必要とするが本法では白金を使わないので白金関係のランニングコストは不要になる。

ニ) 酸素フラスコ燃焼法では空気の混入によつて酸化窒素を生成し、イオンクロマト法によるハロゲン分析では測定の妨害ピークとなる場合があるが、本法では空気のパーキングにより酸化窒素のピークは極めて小さい。

ホ) 試料の燃焼は密閉系で行われ、注入される吸収液は燃焼管内部の洗浄も行うため、燃焼生成物は吸収液と共に100%の回収ができる。

ヘ) 酸素フラスコ燃焼法で分析試料の多い場合、多数の高価な酸素フラスコが必要であるが、本法ではこれらが不要になり、その洗浄作業の省力化もできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃焼管を示す。

【符合の説明】

(1)は燃焼管

(2)は試料の燃焼部

(3)は小径の石英管を短く切った石英充填材

(4)は石英ウール

(5)は燃焼部と捕集部の接続部内壁に点熔接した密封管下部の半球体

(6)は燃焼生成ガスの捕集部

(7)は吸収液噴射ノズル

(8)は吸収液導入管

(9)は吸収液排出導管

(10)は噴射された吸収液の反射面

(11)は接続部内の密封管

(12)は燃焼部と捕集部の接続部

【図2】燃焼管上部に装着する連結器の断面図

【符合の説明】

(13)は連結器

(14)は試料カプセルの落下穴

(15)は観察窓

(16)は試料カプセルの収容部

(17)は上部シャッターの穴

(18)は上部シャッター

(19)は酸素噴射ノズル

(20)は下部シャッターの穴

- (21) は試料カプセル
- (22) は下部シャッター
- (23) は酸素導入管

【図3】連結器の上面図

【符合の説明】

- (13) は連結器
- (14) は試料カプセルの落下穴
- (15) は観察窓
- (17) は上部シャッターの穴

- (18) は上部シャッター
- (19) は酸素噴射ノズル
- (22) は下部シャッター
- (23) は酸素導入管

【図4】吸収液噴霧器を装着した連結器の断面図

【符合の説明】

- (24) は吸収液噴霧器
- (25) は吸収液の噴霧ノズル

【図5】燃焼部を加熱し、試料カプセルを収容部に落とす工程と配管系の説明図

【符合の説明】

- (18) は上部シャッター
- (21) は試料カプセル
- (22) は下部シャッター
- (26) は電気炉
- (27) は吸収液噴霧器に繋る導管
- (28, 32, 34, 36, 37, 39) は3方弁
- (29, 31) は逆流防止弁
- (30) は吸収液の噴射管
- (33) は酸素供給系に繋る酸素導入管
- (35) は吸収液供給系に繋る吸収液導入管
- (38) は洗浄液廃棄管
- (40) は吸収液を一定量にする定量器に繋る定量器系

【図6】試料カプセル収容部内の混入空気パージング工程図

【符合の説明】

- (18) は上部シャッター
- (19) は酸素噴射ノズル
- (21) は試料カプセル
- (22) は下部シャッター

【図7】上部シャッターを閉じ、下部シャッターを開いて酸素の噴射で発生する螺旋気流中に試料カプセルを落とし燃焼させた後、吸収液噴霧器を上部シャッターの上まで装着する工程図

【符合の説明】

- (18) は上部シャッター
- (19) は酸素噴射ノズル
- (21) は試料カプセル
- (22) は下部シャッター
- (23) は酸素導入管
- (24) は吸収液噴霧器
- (26) は電気炉

10 【図8】電気炉を燃焼管から離し、冷却後、吸収液噴霧器から吸収液を燃焼部に噴霧する工程図

【符合の説明】

- (24) は吸収液噴霧器
- (25) は噴霧ノズル
- (28, 32, 34, 36) は3方弁
- (35) は吸収液導入管

【図9】捕集部下部に溜まった吸収液を噴射管で上部反射面に噴射し循環させる工程図

【符合の説明】

- (7) は吸収液噴射ノズル
- 20 (10) は反射面
- (28, 36) は3方弁
- (30) は噴射管

【図10】循環噴射した全吸収液を捕集部に集める前半の工程図

【符合の説明】

- (32, 36, 37, 39) は3方弁
- (33) は酸素導入管
- (40) は定量器系

【図11】全吸収液を捕集部に集める後半の工程図

【符合の説明】

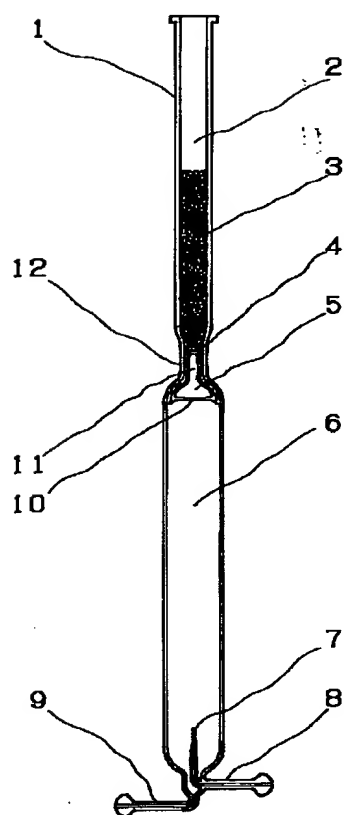
- (3) は石英管充填材
- 30 (28, 32, 34, 36, 39) は3方弁
- (33) は酸素導入管
- (40) は定量器系

【図12】燃焼管の乾燥と酸素を充填する工程図

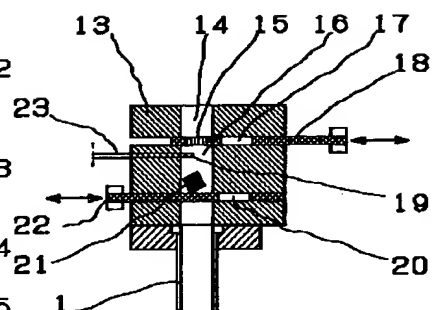
【符合の説明】

- (23) は酸素導入管
- (24) は吸収液噴霧器
- (26) 電気炉
- 40 (28, 32, 34, 36, 39) は3方弁
- (33) は酸素導入管
- (38) は洗浄液廃棄管

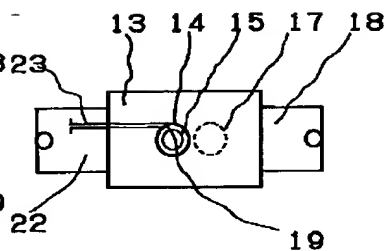
【図1】



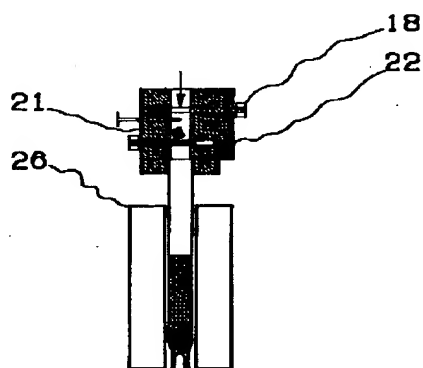
【図2】



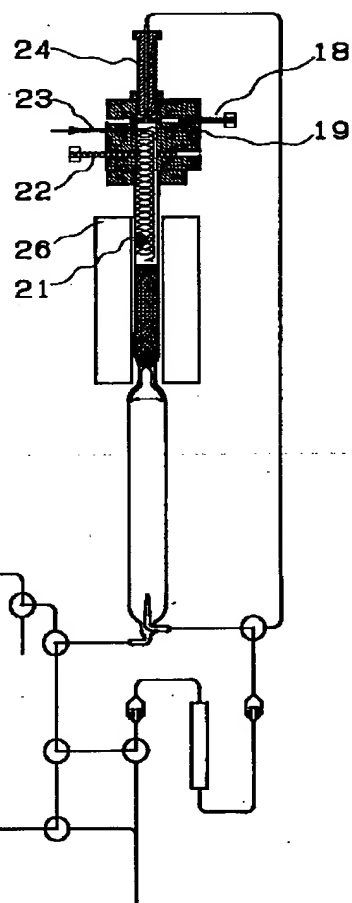
【図3】



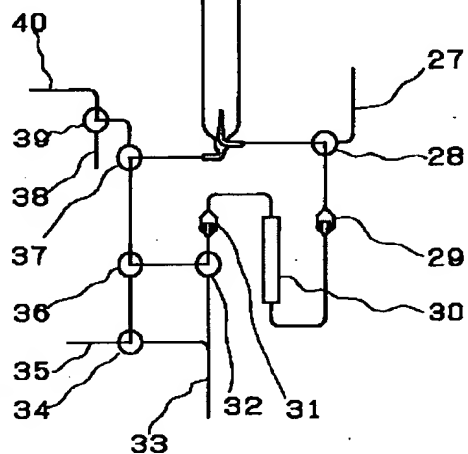
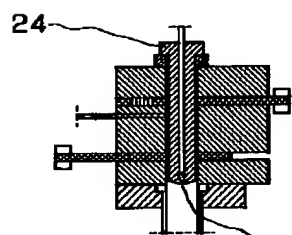
【図5】



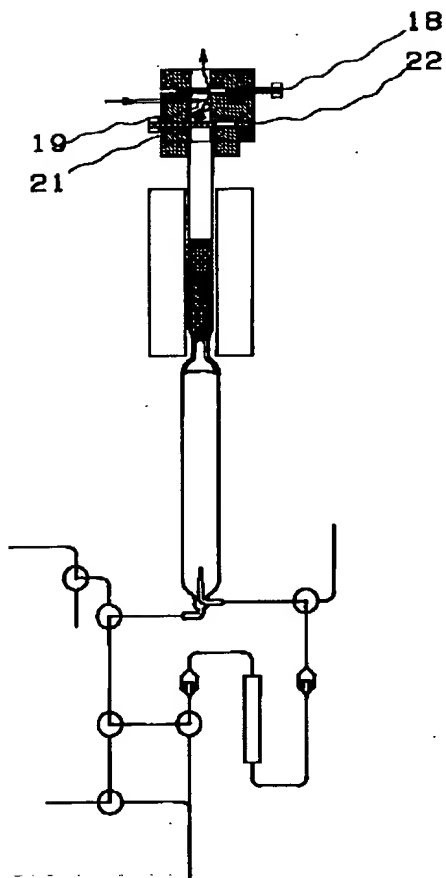
【図7】



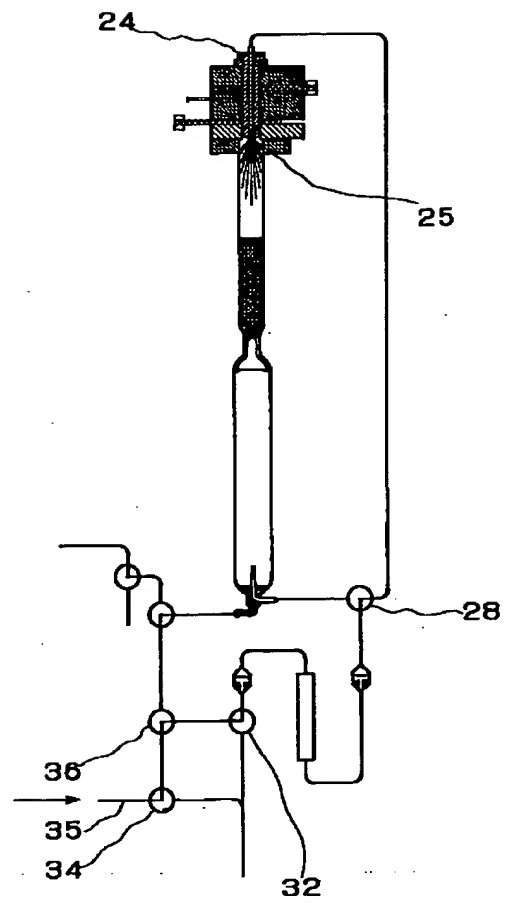
【図4】



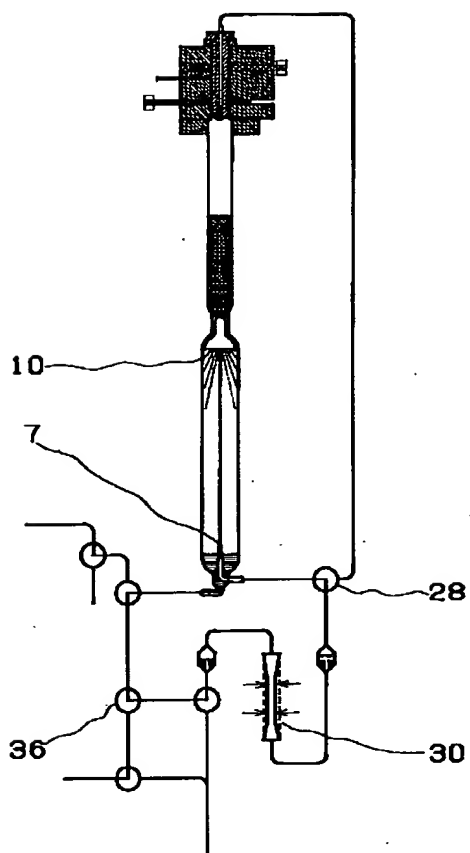
【図6】



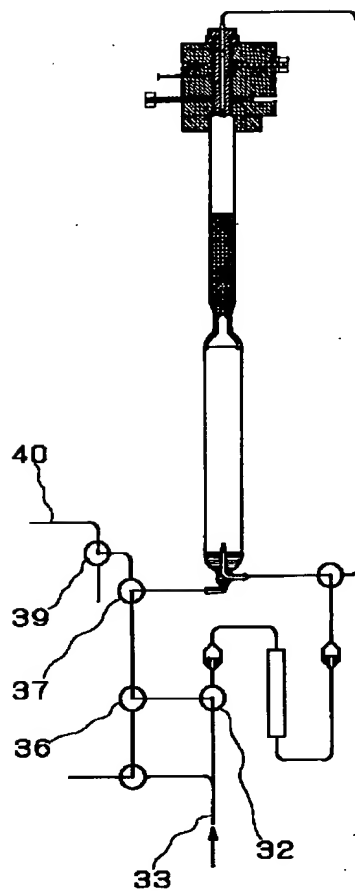
【図8】



【図9】

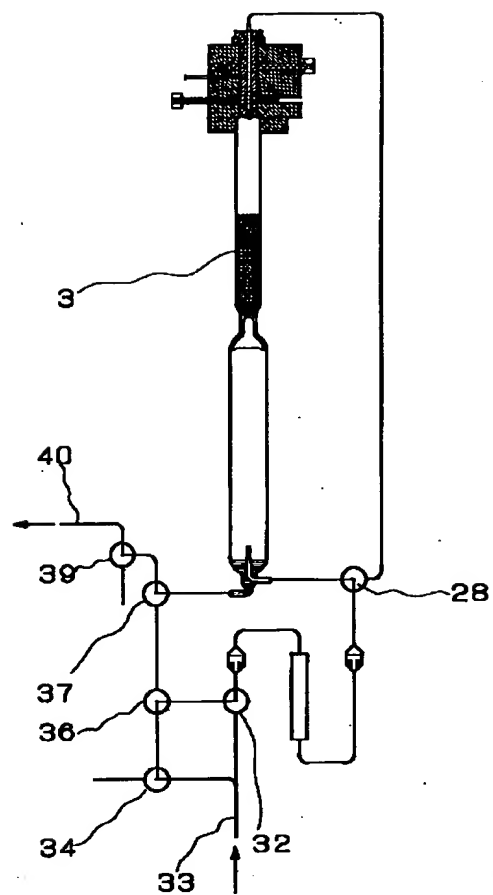


【図10】





【図11】



【図12】

